

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年10月2日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/080237 A1

(51) 国際特許分類: B01J 20/34

TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03842

(22) 国際出願日: 2003年3月27日 (27.03.2003)

(72) 発明者; および

(25) 国際出願の言語: 日本語

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 悟

(26) 国際公開の言語: 日本語

(KOBAYASHI, Satoru) [JP/JP]; 〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1 つくば西事業所 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 菊川 伸行 (KIKUKAWA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1 つくば西事業所 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 菅澤 正己 (SUGASAWA, Masami) [JP/JP]; 〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1 つくば西事業所 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 山浦 逸雄 (YAMAURA, Itsuo) [JP/JP]; 〒386-8567 長野県上田市常田3丁目15番1号 信州大学内 Nagano (JP).

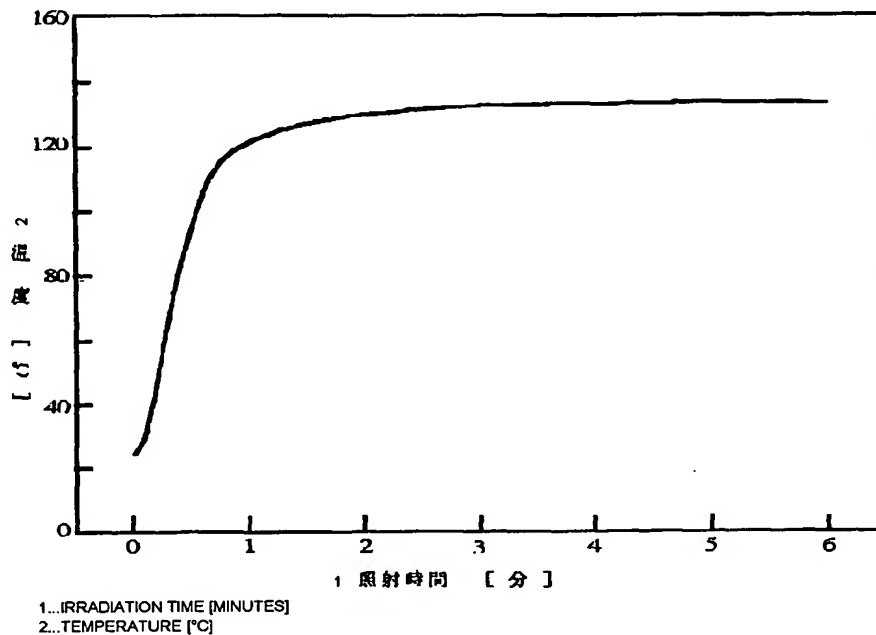
(30) 優先権データ:
特願2002-88617 2002年3月27日 (27.03.2002) JP
特願2002-118405 2002年4月19日 (19.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR REGENERATING ADSORBENT BY HEATING

(54) 発明の名称: 吸着剤の加熱再生方法及び吸着剤



(57) Abstract: A method for regenerating an adsorbent through heating a substance being adsorbed in an adsorbent to desorb it from the adsorbent, characterized in that it comprises applying a high frequency wave or irradiating a microwave to the adsorbent containing the adsorbed substance in the presence of a magnetic material having a Curie point of 50 to 350°C, to thereby allow the magnetic material to produce heat and at the same time heat the adsorbing agent by the heat produced by the magnetic material. The method allows the regeneration of an adsorbent by a simple and easy manner with good efficiency.

[続葉有]

WO 03/080237 A1



(74) 代理人: 池浦 敏明 (IKEURA, Toshiaki); 〒151-0053 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号第一西脇ビル113号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 吸着剤を含有する吸着剤の加熱再生方法において、その加熱再生を簡便かつ効率よく実施し得る方法である。吸着剤に吸着された吸着物質を加熱脱着させて該吸着剤を再生する方法において、該吸着物質を含有する吸着剤に、キューリー点が50～350℃の磁性体の存在化でマイクロ波を照射又は高周波を印加して、該磁性体を発熱させるとともに、この発熱によって該吸着剤を加熱することを特徴とする吸着剤の加熱再生方法を提供する。

明 細 書

吸着剤の加熱再生方法及び吸着剤

技術分野

本発明は、吸着物質を含有する使用済み吸着剤の加熱再生方法及び吸着剤に関するものである。

背景技術

吸着剤としては、粒状や繊維状の活性炭や、シリカゲルやアルミナ、ゼオライト等が知られている。これらの吸着剤は、有機物質等の吸着性物質の吸着に用いられているが、その吸着処理後には、吸着剤は、これを加熱して、それに吸着されている吸着物質を脱離させることにより、再生することが必要とされる。

吸着物質を含有する吸着剤の加熱再生方法としては、吸着剤を105～150℃のスチームと接触させる方法が一般に採用されている。そして、この方法の場合、吸着剤からの脱着物はスチームとの混合物であることから、脱着物を回収するために、その混合物を冷却液化し、そして脱着物をスチームの凝縮により生じた水から分離させる方法が行なわれている。

しかしながら、このようなスチームを用いた脱着と再生は、一般に装置が大掛かりとなり、蒸気管理を必要とする上、スチームによる吸着剤の加熱は、外部からの伝熱によっているためにその加熱効率は余り高くなく、さらに装置全体における熱のロスを考慮に入れるとその加熱効率はかなり低く、ランニングコストが高くつくのが現状であった。また、脱着物の回収には、脱着物を水から分離せねばならないため、公害防止のための厳しい水管理が必要であった。

吸着剤からの吸着物質の加熱脱着を、スチームを用いずに、マイクロ波照射による方法も提案されているが、この方法の場合、吸着剤の温度コントロールや均一加熱が困難である等の問題点を含み、未だ満足すべき方法ではなかった。

本発明は、吸着剤を含有する吸着剤の加熱再生方法において、その加熱再生を簡便かつ効率よく実施し得る方法及び吸着剤を提供することをその課題とする。

発明の開示

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、吸着剤に吸着された吸着物質を加熱脱着させて該吸着剤を再生する方法において、該吸着物質を含有する吸着剤に、キュリー一点が50～350℃の磁性体の存在下でマイクロ波を照射するか又は高周波を印加して、該磁性体を発熱させるとともに、この発熱によって該吸着剤を加熱することを特徴とする吸着剤の加熱再生方法が提供される。

また、本発明によれば、吸着剤と磁性体とからなる吸着剤であって、該磁性体のキュリー一点が50～350℃であることを特徴とする吸着剤が提供される。

図面の簡単な説明

第1図は、磁性体にマイクロ波を照射したときのその温度の時間変化を示す図であり、第2図は、磁性体にマイクロ波を照射したときのその温度と照射パワーの関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、吸着物質を含有する吸着剤を加熱して該吸着物質を該吸着剤から脱離し、該吸着剤を再生する方法において、該吸着物質を含有する吸着剤に、磁性体の存在下でマイクロ波を照射するか又は高周波を印加して該磁性体を発熱させ、これによって該吸着剤を加熱することを特徴とする。

本発明者らは、吸着物質を含有する吸着剤を加熱して再生する方法について種々の研究を重ねたところ、該吸着剤に磁性体の存在下でマイクロ波を照射するか又は高周波を印加して（以下マイクロ波等を照射してともいう）該磁性体を発熱させ、その発熱を利用して該吸着剤を加熱するときには、吸着剤を簡便かつ効率よく再生し得ることを見出した。

第1図に、キュリー一点が140℃である磁性体にマイクロ波200Wを照射したときの磁性体の温度変化を示す。

この第1図からわかるように、磁性体はマイクロ照射により迅速に温度上昇し

、そして一定温度（キュリー点近く）に保持される。

本発明者らは、マイクロ波照射による磁性体の発熱について、第2図に示すように、そのマイクロ波パワー（ワット）を種々変化させたところ、100～300ワットのマイクロ波照射では、その磁性体温度は大きく変化せず、その磁性体温度は、その磁性体のキュリー点以上には上昇しないことが確認された。

なお、磁性体がそのキュリー点以上の温度に上昇しないことは、磁性体がキュリー点以上では磁性を失ない、発熱を生じないことによるものである。

以上に示したマイクロ波照射による磁性体の発熱挙動は、吸着物質を含有する吸着剤の加熱方法として非常に適していることを示している。

即ち、磁性体の温度がそのキュリー点以上に上昇しないことは、加熱操作を安全に実施し得ることを示す。

また、そのマイクロ波を照射したときの磁性体の昇温速度が大きいことは、吸着剤の加熱に時間がかからず吸着剤を効率よく加熱し得ることを示している。

磁性体のマイクロ波照射によると、通常20～200℃/分の昇温速度で磁性体を発熱させることができる。

本発明によれば、磁性体を吸着剤あるいは吸着剤充填層中に均一に分散させ、この状態でマイクロ波等照射により発熱させることにより、その吸着剤充填層をむらなく、均一にかつ迅速にさらにエネルギー効率よく所定温度（キュリー点）に加熱することができる。

磁性体をマイクロ波等照射により発熱させる場合、前記したように、その発熱温度は、マイクロ波等強度に格別依存することなく、一定の温度（キュリー点近く）となる。従って、磁性体を分散させた吸着剤あるいは吸着剤充填層をマイクロ波等照射して加熱する場合、そのマイクロ波等強度が弱い箇所でも強い箇所でも一定の温度（キュリー点近く）となることから、一方向からのマイクロ波等照射であっても、吸着剤充填層全体を所定温度（キュリー点近く）に均一に加熱することができる。

本発明で用いる吸着剤としては、従来公知の各種の吸着剤が用いられる。このような吸着剤には、活性炭、シリカゲル、アルミナ、マグネシア、カルシア、シリカーアリミナ、ゼオライト等が包含される。その吸着剤の形状は、粉末状や繊

維状、顆粒状等の種々の形状であることができ、特に制約されない。

本発明で用いる磁性体としては、そのキュリー点が $50\sim350^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100\sim200^{\circ}\text{C}$ であるものが用いられる。このような磁性体には、ニッケル亜鉛フェライトなどの軟磁性フェライト（キュリー点 $100\sim350^{\circ}\text{C}$ ）、イットリウム鉄ガーネットなどのガーネット系フェライト（キュリー点 $100\sim300^{\circ}\text{C}$ ）、鉄クロムなどの合金（キュリー点 $50\sim350^{\circ}\text{C}$ ）、ニッケルなど金属単体（キュリー点 300°C 以上）等が包含される。

本発明においては、吸着剤に対し、磁性体の存在下でマイクロ波等照射を行うが、この場合、吸着剤は、通常、容器やカラム等に充填された充填層の形態で用いられる。この充填層を均一加熱するには、磁性体は、その充填層に均一に分散させることが好ましい。

磁性体が均一に分散した充填層を得る方法としては、吸着剤を容器やカラムに充填する際に、その吸着剤に磁性体を均一に混合分散させ、この混合物を充填する方法がある。吸着剤と磁性体を混合する場合、磁性体の形状は、その吸着剤と均一混合しやすい形状であればよく、吸着剤の形状に応じて、粉末状や顆粒状等の形状で用いられる。また、吸着剤と磁性体混合物からなる成形物や、磁性体を吸着剤に含有させたり、担持させたものを用いる方法も好ましい方法である。

充填塔内に吸着剤と磁性体を混合充填する場合、その磁性体の割合は、吸着剤（吸着物質を含有しない状態）と磁性体の合計量に対して、 $0.05\sim50$ 容積%、好ましくは $0.1\sim20$ 容積%、より好ましくは $0.5\sim10$ 容積%である。

本発明で用いる好ましい吸着剤は、あらかじめその吸着剤に磁性体を担持ないし含有させたものである。このような吸着剤は、粉末状の吸着剤と粉末状の磁性体との混合物を、所要形状に成形することによって得られる成形物である。この場合、成形助剤としてバインダーが用いられるが、このバインダーは従来慣用されているものであればよく、例えば、水、ベントナイト、水ガラス、高分子物質等が用いられる。

また、吸着剤を合成する段階で部分的又は全体的に磁性を持たせる方法で作られたものや、吸着剤に超微粒子状の磁性体を担持・付着させたものや、磁性体粒

子表面に吸着剤を付着させたもの等も好ましい吸着剤である。

この成形物の形状は、球形状、円柱状、円筒状等の各種の形状であることができる。

このような成形物や磁性体を担持させた吸着剤は、その中に磁性体を含むことから、これにマイクロ波等を照射すると、発熱を生じる。本発明においては、その成形物中や吸着剤中の磁性体の割合は、0.05～50容積%、好ましくは0.1～20容積%、より好ましくは0.5～10容積%の範囲に設定するのがよい。

本発明で用いるマイクロ波において、その波長は10MHz～25GHz、好ましくはISM周波数帯である。一般的には、約2.45GHzのマイクロ波が用いられる。また、本発明で用いる高周波において、その波長は、1kHz～10MHz、好ましくは10kHz～1MHzである。

本発明の方法を好ましく実施するには、先ず、吸着工程において、磁性体を分散させた吸着剤あるいは充填層に対して、吸着性物質を含む気体を流通させて、該吸着剤に吸着性物質を吸着させる。

次に、脱着工程において、その充填層にマイクロ波等を照射する。充填層に存在する磁性体は、このマイクロ波等を吸収して発熱を生じ、その発熱により吸着剤は加熱される。これにより、吸着剤中に含有される吸着物質は脱着され、回収される。吸着性物質が有機溶剤である場合、脱着工程で吸着剤から脱着されたガス状の有機溶剤は、冷却液化され、回収される。

吸着剤に吸着される吸着性物質には、揮発性有機物質（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤や、アルコール、有機アミン、ケトン、アルデヒド等）や、極性ガス（亜硫酸ガス、炭酸ガス、含窒素ガス等）がある。

実施例

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例1

吸着剤としての疎水性ゼオライトと磁性体としてのニッケル亜鉛フェライト（キュリー点140℃）の混合物（ニッケル亜鉛フェライトの含有量：20容積

%)をプレス成型して(粒径約1mm)1gを、直径:8mmのガラス管に充填して、吸着カラムを作製した。

次に、この吸着カラムに、吸着性物質としてベンゼン500ppmを含むヘリウムを温度25℃で流通させて、そのベンゼンを吸着カラムに吸着させた。

次に、この吸着カラムに、ヘリウムを流通させながら、マイクロ波(300W、波長:2.45GHz)を照射した。その結果、吸着カラムは、急速(昇温速度:約150℃/分)に温度上昇し、その温度はマイクロ波照射1分間でニッケル亜鉛フェライトのキューリー点である140℃近辺に到達し、この温度に一定した。

吸着カラムを流通するヘリウム中のベンゼン濃度は、マイクロ波照射直後から一気に上昇し、マイクロ波照射開始後5分間でその吸着剤に吸着していたベンゼンは全量脱着された。この脱着ベンゼンを含むヘリウムは、これを冷却することにより、そのヘリウム中に含まれるベンゼンを液化回収した。

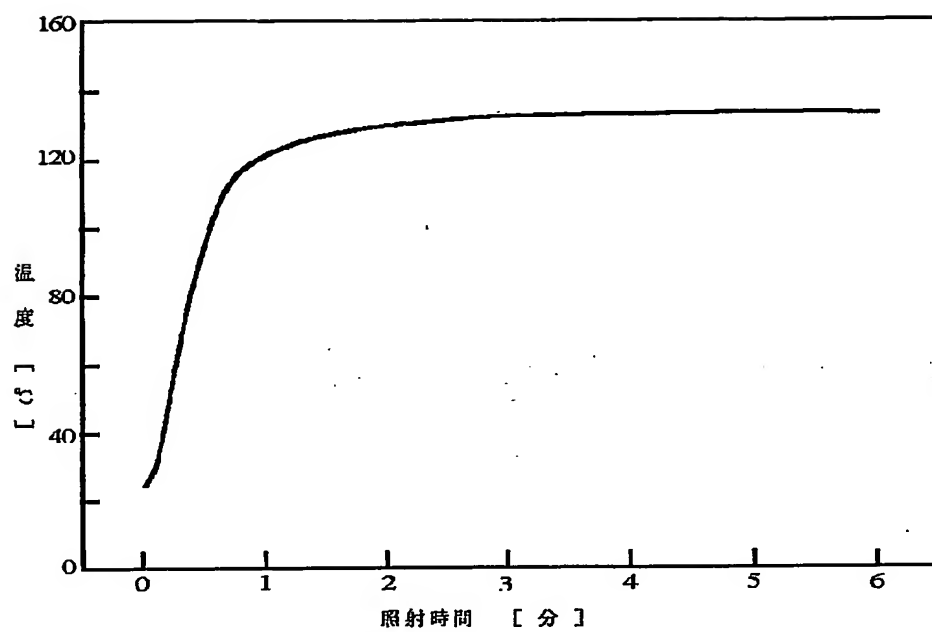
産業上の利用可能性

本発明による吸着剤の加熱再生方法によれば、スチームを用いる必要がないことから、高い熱効率で吸着物質を脱着させることができる。しかも、装置もコンパクトなものとなることから、ランニングコストも大幅に低減化される。

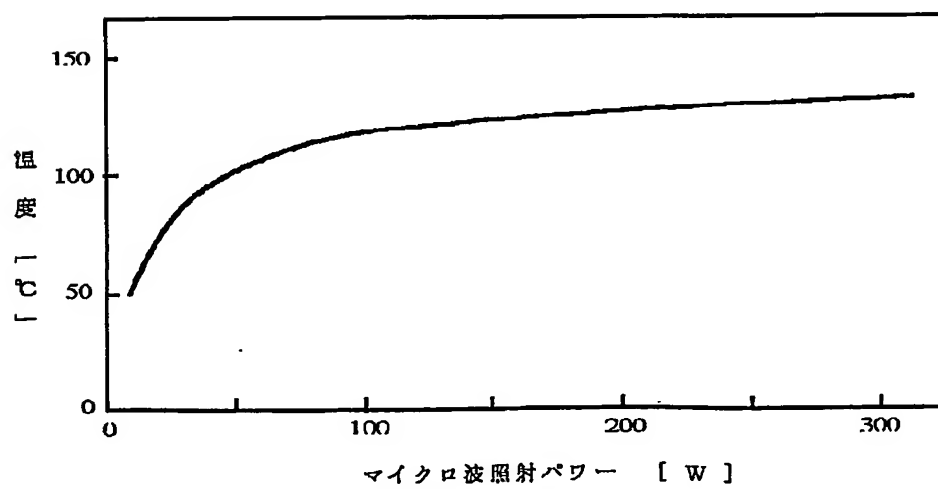
請 求 の 範 囲

1. 吸着剤に吸着された吸着物質を加熱脱着させて該吸着剤を再生する方法において、該吸着物質を含有する吸着剤に、キュリー一点が50～350℃の磁性体の存在下でマイクロ波を照射するか又は高周波を印加して、該磁性体を発熱させるとともに、この発熱によって該吸着剤を加熱することを特徴とする吸着剤の加熱再生方法。
2. 該吸着剤に該磁性体が分散されて含んでいることを特徴とする請求の範囲第1項記載の方法。
3. 該磁性体を含まない該吸着剤が充填層の形態に保持され、該磁性体が該充填層に分散されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の方法。
4. 吸着剤と磁性体とからなる吸着剤であって、該磁性体のキュリー一点が50～350℃であることを特徴とする吸着剤。

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J20/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J20/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1018358 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.), 12 July, 2000 (12.07.00), Full text & JP 11-019454 A & JP 11-070330 A & JP 11-079706 A & WO 99/00175 A1 & US 6379435 B1	1-4
X	DE 19703068 A1 (DORNIER GMBH.), 30 July, 1998 (30.07.98), Full text (Family: none)	1-4
X	JP 61-101229 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 May, 1986 (20.05.86), Claims; page 2, upper right column, line 15 to page 3, upper left column, line 2 (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2003 (20.06.03)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2003 (08.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03842

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-227420 A (Sharp Corp.), 29 August, 1995 (29.08.95), Claims; page 3, Par. No. [0015] to page 4, Par. No. [0031] (Family: none)	1
A	US 6022399 A (DAIMLER CHRYSLER AG.), 08 February, 2000 (08.02.00), Full text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J20/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J20/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2003
日本国登録実用新案公報	1994-2003
日本国実用新案登録公報	1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1018358 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.), 2000. 07. 12, 全文 & JP 11-019454 A & JP 11-070330 A & JP 11-079706 A & WO 99/00175 A1 & US 6379435 B1	1-4
X	DE 19703068 A1 (DORNIER GMBH), 1998. 07. 30, 全文, (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.03

国際調査報告の発送日

08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4Q

8618

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 61-101229 A (三菱重工業株式会社), 1986.05.20, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第15行- 第3頁左上欄第2行, (ファミリーなし)	1-4
X	JP 7-227420 A (シャープ株式会社), 1995.08.29, 特許請求の範囲, 第3頁段落【0015】 -第4頁段落【0031】, (ファミリーなし)	1
A	US 6022399 A (DAIMLER CHRYSLER AG.), 2000.02.08, 全文, (ファミリーなし)	1-4